

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

2 706 169

(21) N° d'enregistrement national :

94 07739

(51) Int Cl⁵ : C 10 M 169/02 (C 10 M 169/02 , 105:18 , 115:08)
C 10 N 30:06 , 30:08 , 40:02

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 23.06.94.

(30) Priorité : 04.10.91 JP 25785591.

(71) Demandeur(s) : NSK LTD — JP et KYODO YUSHI CO., LTD — JP.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 16.12.94 Bulletin 94/50.

(72) Inventeur(s) : Naka Michiharu, Koizumi Hideki, Takahashi Yuzo, Goto Koichi, Endo Toshiaki et Suzuki Yoichi.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.

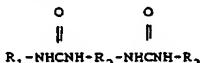
(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés : Division demandée le 23.6.94 bénéficiant de la date de dépôt du 27.5.92 de la demande initiale n° 92 06513 (art. 14 de la loi du 2.1.68 modifiée)

(74) Mandataire : Cabinet Harle & Phelip.

(54) Composition de graisse pour paliers soumis à des conditions élevées de température, de vitesse et de charge.

(57) L'invention concerne une composition de graisse pour conditions élevées de température, de vitesse et de charge, comprenant: (i) une huile de base lubrifiante, comprenant comme constituant essentiel un lubrifiant du type alkylidiphénoléther et ayant une viscosité cinématique de 0,000009 à 0,000016 m²/s à 40°C, et (ii) 24-30% en poids, par rapport à la composition de graisse, d'une diurée servant d'épaississant, la diurée étant représentée par la formule suivante:



dans laquelle R₂ est un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6-15 atomes de carbone, R₁ et R₃ représentent des groupes hydrocarbonés aromatiques ayant 6-12 atomes de carbone ou des groupes alkyle linéaire ayant 8-20 atomes de carbone, la proportion des groupes hydrocarbonés aromatiques dans R₁ et R₃ étant de 70-95% en moles; et l'indice NLGI de la composition allant du N° 1 au N° 3.

FR 2 706 169 - A1



Les innovations et développements récents dans la technologie des machines font que les paliers et roulements utilisés dans différentes pièces de machine sont soumis à des conditions d'utilisation de plus en plus sévères. En particulier, les paliers et roulements utilisés dans les composants électriques des automobiles, comme les alternateurs, les embrayages électromagnétiques et les poulies de renvoi, sont exposés à des conditions d'utilisation très sévères, parmi lesquelles des températures élevées, dues à l'amélioration des performances des moteurs considérés comme éléments producteurs de chaleur, les vitesses élevées dues à l'amélioration des performances des pièces, et les charges élevées dues à une augmentation de la tension des courroies. Ces roulements sont aussi confrontés au problème de la rouille, provoquée par la pénétration de l'eau salée ou de l'eau de mer. La présente invention concerne une composition de graisse lubrifiante pouvant être utilisée dans des roulements et paliers de ce genre, soumis à des conditions élevées de température, de vitesse et de charge.

Les graisses que l'on utilisait jusqu'à maintenant dans des roulements et paliers de ce genre, soumis à des conditions élevées de température, de vitesse et de charge, utilisent comme épaississant un dérivé diurée, contenant comme groupes terminaux prédominants des groupes cyclohexyle et, comme huile de base, un lubrifiant poly- α -oléfinique.

Compte tenu des conditions d'utilisation toujours plus sévères, ces graisses classiques contenant une diurée et des groupes cyclohexyle en tant que groupes terminaux prédominants subissent un ramollissement prématûr en présence d'une température et d'une vitesse élevées, ce qui augmente les fuites. De plus, le lubrifiant poly- α -oléfinique est proche de sa résistance thermique maximale et de sa stabilité maximale à l'oxydation, de sorte qu'il devient difficile d'obtenir une durée de vie satisfaisante en lubrification avec des graisses contenant ce lubrifiant en tant

qu'huile de base. De plus, les graisses classiques sont soumises au problème de l'écaillage prématûré des coussinets. Pour résoudre ces problèmes, on utilise avantageusement des graisses faisant appel en tant qu'épaississant à un dérivé diurée contenant des groupes aromatiques en tant que groupes terminaux prédominants, parmi ceux qui sont décrits dans la demande de brevet japonais publiée (Kokai) N° HEI 1-259097 et en tant qu'huile de base un lubrifiant du type alkyldiphényléther. Les graisses qui utilisent cet épaississant présentent cependant certains problèmes : leur fluidité est plus faible et, sous charge élevée, la quantité de graisse pouvant arriver dans les pièces lubrifiées est insuffisante, et les paliers grippent prématûrement.

La présente invention a donc pour objet de mettre à disposition une composition de graisse qui non seulement ait une longue durée de vie en lubrification dans des conditions élevées de température et de vitesse, mais encore assure une longue durée de vie sans grippage prématûré même sous charge élevée, sans provoquer un écaillage prématûrement des paliers. Ces graisses pour roulements de composants électriques doivent aussi présenter des propriétés antirouille, compte tenu de l'éventuelle pénétration d'eau salée et d'eau de mer. La présente invention a aussi pour objet de conférer à la composition de graisse cette propriété antirouille.

La présente invention a été réalisée en conséquence de recherches approfondies, effectuées dans le but de résoudre les problèmes décrits ci-dessus.

Un premier aspect de l'invention concerne une composition de graisse pour conditions élevées de température, de vitesse et de charge, comprenant :

(i) une huile de base lubrifiante, comprenant comme constituant essentiel un lubrifiant du type alkyldiphényléther et ayant une viscosité cinématique de 90-160 cSt 0,000009 à 0,000016 m²/s) à 40°C, et

(ii) 22-30 % en poids, par rapport à la composition de graisse, d'un composé diurée servant d'épaississant, le composé diurée étant représenté par la formule suivante :



dans laquelle R₂ est un groupe hydrocarboné aromatique ayant
 5 6-15 atomes de carbone, R₁ et R₃ représentent des groupes hydrocarbonés aromatiques ayant 6-12 atomes de carbone ou des groupes alkyle linéaire ayant 8-20 atomes de carbone, la proportion des groupes hydrocarbonés aromatiques dans R₁ et R₃ étant de 70-95 % en moles ; et
 10 l'indice de consistance NLGI de la composition allant du N° 1 au N° 3.

De préférence, la composition de graisse contient aussi un additif antirouille comprenant (i) un organosulfate, (ii) un nitrite et (iii) un tensioactif non ionique dont le rapport hydro-lipophile est de 1,5-9, chacun de ces constituants étant présent en une quantité de 0,1-10 % en poids par rapport à la composition de graisse.

La composition de graisse selon la présente invention peut présenter des performances satisfaisantes quand elle est utilisée dans les roulements et paliers des composants électriques pour automobile, par exemple les alternateurs, composants auxquels il n'est plus possible d'appliquer des graisses classiques, en raison de conditions d'utilisation toujours plus sévères portant sur les températures, vitesses et charges élevées. La composition de graisse selon l'invention présentes aussi d'excellentes propriétés antirouille même dans des conditions sévères.

Le lubrifiant alkyldiphényléther utilisé dans la composition de graisse selon la présente invention est obtenu par une réaction d'addition entre 1 mole d'un diphényléther et 1-3 moles d'une α-oléfine ayant 10-22 atomes de carbone. Le lubrifiant alkyldiphényléther est un liquide limpide, incolore à jaune, et est une substance connue en soi, bien que ses propriétés dépendent du nombre d'atomes de carbone et du nombre de moles d'α-oléfine ajoutées. Pour ce qui est des lubrifiants alkyldiphényléthers, la publication de brevet japonais (Kokoku) N° SHO 51-44263 décrit des huiles pour

pompe rotative contenant un lubrifiant alkyldiphényléther en tant que constituant principal; la publication de brevet japonais (Kokuku) N° SHO 52-1722 décrit des huiles de travail résistant à l'eau de mer; la publication de brevet japonais (Kokuku) n° SHO 52-24628 décrit des huiles pour pompe à diffuseur; et la publication de brevet japonais (Kokuku) n° SHO 58-2251 décrit des huiles pour la lubrification des chaînes. En outre, les demandes de brevet japonais publiées (Kokai) N° HEI 1-259097 et 3-28299 décrivent des graisses contenant un lubrifiant alkyldiphényléther en tant que constituant principal. La viscosité cinématique à 40°C est limitée à 90-160 cSt (0,000009 m²/s-0,000016 m²/s) dans la présente invention, car des viscosités cinématiques inférieures à 90 cST (0,000009 m²/s) conduisent à un net écaillage prématué des paliers, tandis que des viscosités cinématiques supérieures à 160 cST (0,000016 m²/s) conduisent à des compositions de graisse présentant une forte résistance à l'agitation à basse température, ce qui diminue le bon fonctionnement des paliers au démarrage, avec comme conséquence que les compositions de graisse ne conviennent pas à des applications pratiques. Bien qu'aucune limitation particulière ne soit imposée à la quantité du lubrifiant alkyldiphényléther de la présente invention, elle est de préférence de 50% en poids ou plus par rapport à l'huile de base, de façon à donner une graisse présentant une longue durée de vie à température élevée. Dans ce cas, l'huile de base pouvant être utilisée en combinaison peut être par exemple une huile minérale, un lubrifiant à base d'un ester synthétique, un lubrifiant à base d'un hydrocarbure synthétique ou un lubrifiant synthétique à base d'un phénylether autre que les lubrifiants alkyldiphényléther.

En outre, la diurée, servant d'épaississant et représentée par la formule ci-dessus, est généralement obtenue par une réaction entre un diisocyanate et une monoamine. La diurée est limitée, en ce sens qu'elle contient des groupes aromatiques en tant que groupes terminaux prédominants dans la présente invention, ce qui minimise les fuites prématurées à partir d'un coussinet dans des conditions élevées de

température et de vitesse. En outre, pour tenir compte du grippage prématué d'un palier sous charge élevée, en raison d'une fluidité insuffisante, ce qui est un inconvénient des épaississants de ce type, une condition essentielle consiste à introduire aussi dans les groupes terminaux de la présente invention des groupes alkyle linéaire, de façon à résoudre le problème ci-dessus. La proportion de ces groupes hydrocarbonés aromatiques, dans R₁ et R₃, doit être de 70 à 95 % en moles, car des proportions inférieures à 70 % en moles donnent une fluidité trop élevée, de sorte qu'il y a des fuites plus importantes de graisse, ce qui diminue la durée de vie de lubrifiant sous haute température, et des proportions supérieures à 95 % en moles donnent des graisses n'ayant pratiquement aucune fluidité, de sorte qu'il peut se produire sous charge élevée un grippage prématué du palier.

De plus, la teneur en diurée est limitée à 22-30 % en poids par rapport à la composition de graisse, et l'indice NLGI est limité à la plage du N°1 au N°3 ; en d'autres termes, le degré d'épaisseur est limité à 340-220, car les fuites initiales deviennent importantes dans des conditions élevées de température et de vitesse si la teneur est inférieure à 22 % en poids ou si l'indice de viscosité est inférieur au N° 1, et la résistance à l'agitation d'une graisse à basse température devient importante, au point de diminuer l'aptitude d'un palier à subir les opérations de démarrage, si cette teneur dépasse 30 % en poids ou si l'indice dépasse le N° 3. Pour ces raisons, une teneur particulièrement préférée est de 24 à 28 % en poids, l'indice d'épaisseur étant de 310 à 250.

Des exemples du diisocyanate qui devient R₂ après la réaction ci-dessus comprennent les isocyanates aromatiques, tels que le diisocyanate de 2,4-tolylène, le diisocyanate de 2,6-tolylène, le diphenylméthane-4,4'-diisocyanate et le naphtylène-1,5-diisocyanate et leurs mélanges. On peut citer à titre d'exemples de la monoamine qui devient R₁ et R₃ les amines aromatiques telles que l'aniline, la benzylamine, la toluidine et la chloroaniline, ainsi que les amines linéaires.

res, comme l'octylamine, la nonylamine, la décylamine, l'un-décylamine, la dodécylamine, la tridécytlamine, la tétra-décytlamine, la pentadécytlamine, l'hexadécytlamine, l'hepta-décytlamine, l'octadécytlamine, la nonyldécytlamine et
5 l'éicosylamine.

La composition de graisse préférée selon l'invention contient en outre l'additif antirouille, plus précisément l'organosulfonate servant d'antirouille soluble dans l'huile, le nitrite servant d'antirouille soluble dans
10 l'eau, et le tensioactif non ionique, chacun en une quantité de 0,1-10 % en poids par rapport à la composition de graisse. Un organosulfonate est généralement représenté par $\text{RSO}_3\text{-M}$. Des exemples de RSO_3 , côté acide, comprennent les résidus d'acides sulfoniqués dérivés du pétrole et de
15 l'acide dinonylnaphthalènesulfonique, tandis que M, côté alcalin, comprend des métaux comme Ba, Ca, Zn, Pb, Na et Li, NH_4^+ , et les résidus d'amines telles que $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$. Un exemple du nitrite est le nitrite de sodium. Le nitrite de sodium est disponible sur le marché sous des formes combinées à un tensioactif, de façon à améliorer sa dispersion dans l'huile (on l'appellera ci-après "dispersion de nitrite de sodium"). On peut aussi utiliser ces formes. Des exemples d'un tensioactif non ionique dont le rapport hydro-lipophile est de 1,5-9 comprennent les esters, comme les esters d'acides gras du glycérol, les esters d'acides gras du polyglycérol, les esters d'acides gras du sorbitol, les esters d'acides gras du pentaérythritol et les esters d'acides gras polyoxyéthylénés, ainsi que des composés éther, comme un
25 alkylphényléther polyoxyéthyléné. L'efficacité de cette formulation antirouille est décrite dans la demande de brevet japonais publiée (Kokai) N° HEI 3-
30 200898. L'addition de cette formulation antirouille peut donner une graisse encore meilleure en tant que graisse pour palier de composants électriques pour automobile.
35

En outre, on peut ajouter à la composition de graisse selon l'invention des additifs tels que des antioxydants, des additifs extrême pression, des agents d'onctuosité et

des lubrifiants solides, ainsi que des inhibiteurs de corrosion, par exemple le benzotriazole, et ce en quantité nécessaire.

Selon la présente invention, une composition de graisse 5 contient une huile de base lubrifiante constituée d'un lubrifiant alkyldiphényléther en tant que constituant principal et ayant une viscosité de 90-160 cSt à 40°C ; et, en tant qu'épaississant, 22-30 % en poids d'une diurée ayant la formule décrite ci-dessus. L'indice NLGI de la composition 10 de graisse va du N°1 au N°3. Même dans des conditions élevées de température et de vitesse, la composition de graisse ne développe pas une fuite initiale trop importante à partir d'un palier et présente donc une longue durée de vie. En outre, la composition de graisse a résolu 15 le problème de l'écaillage prématué des paliers ; elle ne provoque aucun grippage prématué même sous charge élevée ; et elle peut conserver d'excellentes propriétés lubrifiantes pendant longtemps.

On a aussi obtenu d'excellentes propriétés antirouille 20 en ajoutant comme agents antirouille un organosulfonate, un nitrite et un tensioactif non ionique, dont le rapport hydro-lipophile est de 1,5-9, chacun en quantité de 0,1-10 % en poids. Ces effets semblent dus aux raisons qui vont être développées ci-après.

Pour réduire les fuites initiales dans des conditions 25 élevées de température et de vitesse, il est nécessaire que la graisse contienne un épaississant en une certaine quantité. Comme une graisse est un mélange d'une huile de base sous forme d'un liquide et d'un épaississant sous forme d'un solide, la graisse a essentiellement les propriétés d'un liquide à faible teneur en épaississant, de sorte que la composition de graisse tend à se ramollir et à fuir. Par rapport à d'autres épaississants du type urée ou savon, l'épaississant de type urée utilisé dans l'invention, dont 30 les groupes terminaux sont essentiellement des groupes aromatiques, doit être ajouté en une quantité plus importante, pour former une graisse ayant la même dureté. Il semble donc 35

que les propriétés de la graisse en tant que liquide se traduisent moins sur la graisse, ce qui réduit les fuites initiales. Parmi ces épaississants de type urée, les graisses à base d'urée contenant des groupes terminaux aromatiques présentent une excellente résistance thermique et, après combinaison avec un lubrifiant alkylidiphénylether ayant lui aussi d'excellentes propriétés de résistance thermique et de stabilité à l'oxydation, donnent de longues durée de vie dans des conditions élevées de température et de vitesse.

Pour obtenir une durée de vie lubrifiante suffisante même sous charge élevée, on considère par ailleurs que l'aptitude d'une graisse à s'écouler dans une pièce lubrifiée joue un rôle important. Une graisse contenant comme épaississant une diurée dont les groupes terminaux ne sont constitués que de groupes aromatiques a une longue durée de vie dans ces conditions élevées de température et de vitesse, comme décrit ci-dessus. Cependant, sous charge élevée, il se produit un grippage prématué, ce qui raccourcit fortement la durée de vie en lubrification. Pour expliquer ce phénomène, on peut dire que la graisse présente vraisemblablement une fluidité plus faible du fait de la nature de l'épaississant, de sorte que son aptitude à l'écoulement dans une pièce lubrifiée serait plus faible. Même avec des graisses de ce type, dans des conditions élevées de température et de vitesse, leur fluidité peut augmenter sous l'effet de la température et de la vitesse, de sorte qu'elles pourront probablement s'écouler dans une pièce lubrifiée. On ne peut cependant s'y attendre sous charge élevée, de sorte qu'une pièce lubrifiée risque de ne pas recevoir une quantité suffisante de graisse. On pense que c'est là l'origine du grippage. Selon la présente invention, l'introduction de groupes alkyle linéaire dans une diurée comportant des groupes terminaux constitués essentiellement de groupes aromatiques semble avoir conféré des propriétés de fluidité à la graisse sans dégrader ses propriétés à haute température et à haute vitesse, ce qui probablement explique la suppression du grippage prématué.

Pour ce qui est du phénomène d'écaillage prématué d'un palier, on peut observer des corrélations entre ce phénomène d'une part, la nature et la quantité d'épaississant et la viscosité de l'huile de base, d'autre part. Les corrélations entre l'écaillage prématué et la nature et la quantité de l'épaississant sont étudiées par Kimura et coll. dans "Study on Rolling Surfaces of Bearings Lubricated with Urea Greases" [Kimura, Tsuchiya, Suda et Endo : "Preprint of the 31th Spring Symposium of Japanese Society of Lubrication", 325 (1987)]. Il y est indiqué que, à la différence des graisses du type savon métallique, une graisse à l'urée forme un dépôt qui peut servir d'amortisseur, tant à partir d'un épaississant que d'une couche d'oxyde de fer se trouvant sur la surface de roulement d'un palier, ce qui évite l'usure. L'effet anti-écaillage de la graisse à l'urée a aussi été observé dans la présente invention et s'est révélé présenter une corrélation avec la quantité du composé urée. En d'autres termes, il a été montré que la fréquence d'apparition de l'écaillage diminue au fur et à mesure qu'augmente la teneur en épaississant. La fréquence d'apparition de l'écaillage tombait à zéro quand la teneur en épaississant atteignait 24 % ou plus. Par ailleurs, pour ce qui est de l'huile de base, on observe un écaillage nettement marqué avec les graisses dont la viscosité cinématique est inférieure à 90 cSt ($0,000009 \text{ m}^2/\text{s}$) à 40°C. Il semble que ce phénomène soit attribué à une augmentation du risque de contact direct entre les billes d'un roulement et les gorges, et plus précisément des conditions de lubrification limites dues à une épaisseur plus faible du film d'huile. Selon la présente invention, la viscosité cinématique de l'huile de base est de 90 cSt ($0,000009 \text{ m}^2/\text{s}$) ou plus à 40°C, de sorte qu'on pense maintenir une épaisseur appropriée du film d'huile, et on pense que l'utilisation du dérivé de l'urée en tant qu'épaississant, en proportion suffisamment importante, va assurer une protection des surfaces de roulement des paliers. Il semble que l'on ait trouvé ici la solution au problème de l'écaillage prématué des paliers. En outre, pour ce qui est des performances antirouille

exigées d'une graisse, on a d'excellentes performances, du fait des effets synergiques de l'organosulfonate, servant d'antirouille organique soluble dans l'huile, du nitrite servant d'agent de passivation minéral soluble dans l'eau et 5 du tensioactif non ionique. Le mécanisme de leur action est décrit dans la demande de brevet japonais publiée (Kokai) N° HEI 3-200898.

La présente invention va être décrite ci-après à l'aide d'exemples et d'exemples comparatifs. Dans les exemples et 10 les exemples comparatifs, les graisses ont été préparées sur la base de leurs compositions respectives présentées sur les Tableaux 1(1) à 4(2), de la manière décrite ci-après. En outre, on a utilisé les méthodes suivantes pour effectuer les essais d'évaluation des performances des graisses.

15 (A) Essai de fuite à haute température et à grande vitesse :

On a introduit une graisse dans un palier, que l'on a fait tourner pendant 20 heures dans les conditions ci-après. On a calculé l'importance de la fuite sur la base de la différence entre le poids du palier avant l'essai et le poids 20 après essai, le résultat étant exprimé en % en poids.

Roulements : roulements rainurés à billes (diamètre intérieur 17 mm, diamètre extérieur 40 mm, largeur 12 mm ; équipés d'un arrêt plastique et de joints en caoutchouc à 25 contact).

Quantité de graisse introduite : 1,0 g

Vitesse de rotation : 15 000 t/min

Température : 180°C

Charge : Fr 98 N (10 kgf), Fa 196 N (20 kgf).

30 (B) Essai de durabilité à haute température et à grande vitesse :

On a fait tourner un roulement pendant 1000 heures maximum dans les mêmes conditions que dans l'essai (A), de façon à déterminer en heures la durée de vie de la lubrification du roulement.

35 (C) Essai de durabilité et d'écaillage sous charge élevée :

On a introduit une graisse dans cinq paliers, que l'on a fait tourner pendant 1000 heures maximum dans les conditions ci-après. Quand il y a eu une défaillance du palier avant la fin de l'essai, on a contrôlé le palier pour vérifier si la défaillance était due au grippage ou à l'écaillage.

Roulements : roulements rainurés à billes (diamètre intérieur 17 mm, diamètre extérieur 40 mm, largeur 12 mm ; équipés d'un arrêt plastique et de joints en caoutchouc à contact).

Quantité de graisse introduite : 2,3 g

Vitesse de rotation : 18 000 t/min

Température : 110°C

Charge : Fr 1960 N (200 kgf).

15 (D) Essai du couple de départ :

On a mesuré le couple de départ exigé à -40°C selon la méthode d'essai du couple à basse température prescrite dans JIS K 2220. L'évaluation a été faite selon le barème suivant:

Moins de 128 N.cm (13 000 gf.cm) : essai réussi

20 128 N.cm (13 000 gf.cm) et plus : échec.

(E) Essai antirouille sur le palier :

25 L'essai d'antirouille sur palier a suivi la méthode prescrite dans ASTM D 1743. Bien que l'on suppose que l'eau utilisée pour l'immersion de chaque palier selon les spécifications soit de l'eau distillée, on a utilisé dans la présente invention une solution aqueuse à 3 % de chlorure de sodium. L'évaluation des résultats a été effectuée selon la norme.

Exemples 1-5 et 7-10 et Exemples Comparatifs 1-10

30 Dans chaque exemple, on a placé dans un réacteur et chauffé à 70-80°C la moitié de l'huile de base et la moitié de la monoamine indiquée sur le tableau correspondant.

35 L'autre moitié de l'huile de base et l'autre moitié de la monoamine ont été placées dans un réacteur distinct, chauffées à 70-80°C et versées dans le réacteur avant agitation. Bien que la température du mélange réactionnel ait augmenté en raison d'une réaction exothermique, on a agité en perma-

nence pendant environ 30 minutes sans refroidissement. Après un temps de réaction suffisant, le mélange réactionnel a été chauffé, maintenu à 170-180°C pendant 30 minutes, puis refroidi. L'antirouille présenté sur le tableau a été 5 ensuite entièrement ajouté, puis on a ajouté 40 g d'alkyl-diphénylamine en tant qu'antioxydant. Le mélange obtenu a été malaxé dans la graisse souhaitée, grâce à un broyeur à trois cylindres.

Exemple 6

10 On a placé dans un réacteur et chauffé à 70-80°C une portion de 560,4 g de l'huile de base et la totalité de la p-toluidine. Une autre portion de 560,4 g de l'huile de base et la totalité du TDI ont été placées dans un réacteur distinct, chauffées à 70-80°C et versées dans le réacteur avant 15 agitation. Bien que la température du mélange réactionnel ait augmenté en raison d'une réaction exothermique, on a agité en permanence pendant environ 30 minutes sans refroidissement. Après un temps de réaction suffisant, le mélange réactionnel a été chauffé, maintenu à 170-180°C pendant 30 20 minutes, puis refroidi. Une autre portion de 129,6 g de cette huile de base, et la totalité de l'octylamine, ont été placées dans un autre réacteur et chauffées à 70-80°C. Encore une autre portion de 129,6 g de l'huile de base et la totalité du MDI ont été placées dans un réacteur distinct, 25 chauffées à 70-80°C puis versées dans le dernier réacteur. Le mélange obtenu a été agité et, comme ci-dessus, mis à réagir, chauffé et refroidi. La graisse ainsi obtenue a été mélangée à la graisse préparée ci-dessus, à laquelle on a ajouté la totalité de l'antirouille indiqué sur le tableau 30 et 40 g d'alkyldiphénylamine servant d'antioxydant. Le mélange obtenu a été malaxé dans la graisse souhaitée à l'aide d'un broyeur à trois cylindres.

Exemple Comparatif 11

On a placé 1410,0 g de l'huile de base et 500,0 g de 35 stéarate de lithium dans un réacteur, puis on a chauffé sous agitation jusqu'à fusion complète à 230°C. Après refroidissement de la masse fondu, on a ajouté l'antirouille indiqué

sur le tableau et 40 g d'alkyldiphénylamine. Le mélange ainsi obtenu a été malaxé dans la graisse voulue par un broyeur à trois cylindres.

Sur les tableau 1(1) à 4(2), TDI est une abréviation qui décrit un mélange de diisocyanate de 2,4-tolylène et de diisocyanate de 2,6-tolylène, tandis que MDI est une abréviation de diphenylméthane-4,4'-diisocyanate. On a utilisé comme alkyldiphényléther un alkyldiphényléther ayant une viscosité cinématique de 97,0 cSt ($0,0000097 \text{ m}^2/\text{s}$) à 40°C, tandis que l'on a utilisé comme poly- α -oléfine A et poly- α -oléfine B des poly- α -oléfines ayant les viscosités cinématiques respectives 400 ($0,00004 \text{ m}^2/\text{s}$) et 40 cSt ($0,000004 \text{ m}^2/\text{s}$). On a utilisé un dinonylnaphtalènesulfonate en tant que sulfonate antirouille. On a utilisé un nitrite de sodium passant à travers un tamis d'ouverture de maille 0,149 mm (100 mesh). La dispersion de nitrite de sodium contenait un tensioactif pour faciliter la dispersion du nitrite de sodium dans un système d'huile. Le tensioactif utilisé n'était pas connu. Ces matières premières sont toutes disponibles sur le marché.

Comme on le voit dans les exemples, les graisses selon la présente invention n'ont pas présenté des fuites initiales importantes, et ont eu une longue durée de vie dans des conditions élevées de température et de vitesse. En outre, il n'y a eu aucun grippage initial sous charge élevée, et aucun écaillage prématuré des roulements n'a été observé. On a aussi constaté de bonnes propriétés antirouille. Par ailleurs, dans l'Exemple Comparatif 1, il y a eu un grippage au cours d'une phase initiale sous charge élevée, car les groupes terminaux de la diurée servant d'épaississant n'étaient que des groupes aromatiques. Dans les Exemples Comparatifs 2-4, les groupes terminaux contenaient de nombreux groupes aromatiques ou n'étaient pas constitués essentiellement de groupes aromatiques, de sorte que, dans les conditions élevées de température et de vitesse, il y a eu de fortes fuites initiales, et la durée de vie en lubrification n'a pas été satisfaisante. La teneur en l'épaississant de type urée était faible dans les Exemples Comparatifs 3 et 4, avec une

augmentation du risque d'écaillage. Dans les Exemples Comparatifs 7 et 8, la durée de vie en lubrification était faible dans les conditions élevées de température et de vitesse, car chaque huile de base n'était constituée que de la poly-
5 α-oléfine. Dans les Exemples Comparatifs 5 et 10, les graisses présentaient de mauvaises performances au démarrage des roulements à basse température, et elles ne pouvaient être utilisées dans la pratique, car l'huile de base avait une viscosité cinématique trop élevée ou encore une épaisseur
10 trop faible, avec une trop forte dureté. Inversement, dans l'Exemple Comparatif 9, la graisse était tellement molle que les fuites initiales ont été élevées et que la durée de vie en lubrification a été faible, et l'on a aussi observé un écaillage car la quantité d'épaississant était faible. Dans
15 l'Exemple Comparatif 11, dans lequel l'épaississant utilisé était un savon de lithium, on a constaté dans des conditions élevées de température et de pression des fuites importantes, une durée de vie en lubrification extrêmement faible et, en raison de l'absence de protection de la surface de
20 roulement du palier par le dérivé de l'urée, il y a eu un fort écaillage.

Dans les essais antirouille, on a étudié dans les Exemples Comparatifs 5-9 des compositions analogues à celles de la présente invention, sauf que l'on avait éliminé l'un des
25 constituants et les compositions n'entrant pas dans le cadre de l'invention. Dans chacun de ces Exemples Comparatifs, on a observé une forte rouille dans ces conditions sévères.

Tableau 1(1)

(quantités en grammes)	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5
<u>Epaississant</u>					
Diisocyanate TDI	210,8	219,8	226,0	229,8	262,4
MDI	-	-	-	-	-
D-Toluidine	246,6	243,4	250,4	197,8	179,8
Stéaryllamine	32,6	-	-	-	-
Lauryllamine	-	40,8	-	-	77,8
Octylamine	-	-	33,6	102,4	-
<u>Huile de base</u>					
Alkyldiphénylether	1420,0	695,0	1400,0	1370,0	1390,0
Poly- α -oléfine A	-	278,0	-	-	-
Poly- α -oléfine B	-	417,0	-	-	-
<u>Antirouille</u>					
Organosulfonate (antirouille soluble dans l'huile)	Sulfonate de NH ₄ , 20,0	Sulfonate de NH ₄ , 20,0	Sulfonate de Zn, 20,0	Sulfonate de Zn, 20,0	Sulfonate de Zn, 20,0
Sulfite (antirouille soluble dans l'eau)	Sulfite de sodium, 10,0	Dispersion de sulfite de sodium, 20,0	Dispersion de sulfite de sodium, 20,0	Dispersion de sulfite de sodium, 20,0	Sulfite de sodium, 10,0
Tensioactif non-ionique (rapport hydro-lipophile entre parenthèses)	Trioléate de sorbitol(1,8) 20,0	Trioléate de sorbitol(1,8) 20,0	Trioléate de sorbitol(3,0) 20,0	Trioléate de sorbitol(3,0) 20,0	Trioléate de sorbitol(3,0) 20,0

Tableau 1 (2)

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5
Proportion de groupes hydro-carbonés dans R ₁ et R ₃ , % en moles	95	90	90	70	80
Quantité d'épaississant, % poids	24,5	25,5	25,5	26,5	26,0
Viscosité cinématique de l'huile de base, cSt à 40°C	97,0	94,0	97,0	97,0	97,0
Epaisseur du mélange (indice NLGI)	278 (N°2)	286(N°2)	281(N°2)	288(N°2)	286(N°2)
Fuites à haute température et à grande vitesse, % en poids	6,0	7,1	6,8	8,0	7,3
Durabilité à haute température et à grande vitesse, h	1000 (passe)				
Durabilité et résistance à l'écaillage sous charge élevée, h n = 5, durée de vie : * avant grippage, ** avant écaillage	1000 (passe) 1000 (passe) 1000 (passe) 1000 (passe) 1000 (passe)				
Couple de démarrage à -40°C	Passe	Passe	Passe	Passe	Passe
Effet antirouille des paliers	Passe	Passe	Passe	Passe	Passe

Tableau 2 (1)

(quantités en grammes)	Exemple 6	Exemple 7	Exemple 8	Exemple 9	Exemple 10
<u>Epaississant</u>	199,6 31,8	195,0 -	212,7 -	248,2 -	260,2 -
Diisocyanate	TDI MDI	216,0 -	235,7 -	274,9 -	223,9 -
Monoamine	D-Toluidine Stéarylamine Laurylamine Octylamine	29,0 -	31,6 -	36,9 -	115,9 -
<u>Huile de base</u>	1380,0 -	949,0 511,0 -	1430,0 -	1350,0 -	650,0 260,0 390,0 -
Alkyldiphénylétér Poly- α -oléfine A Poly- α -oléfine B					
<u>Antirouille</u>	Sulfonate de Zn, 20,0 Dispersion de sulfite de sodium, 20,0 Ester poly-oxyéthyléné (8,4) 20,0	Sulfonate de Zn, 20,0 Dispersion de sulfite de sodium, 20,0 Trioléate de sorbitol(3,0) 20,0	Sulfonate de Ba, 20,0 Sulfite de sodium 10,0 Trioléate de sorbitol(3,0) 20,0	Sulfonate de Ba, 20,0 Sulfite de sodium 10,0 Ester poly-oxyéthyléné (8,4) 20,0	Sulfonate de Ba, 20,0 Dispersions de sulfite de sodium, 20,0 Trioléate de sorbitol(1,8) 20,0
Organosulfonate (antirouille soluble dans l'eau)					
Sulfite (antirouille soluble dans l'eau)					
Tensioactif non-ionique (rapport hydro-lipophile entre parenthèses)					

Tableau 2 (2)

	Exemple 6	Exemple 7	Exemple 8	Exemple 9	Exemple 10
Proportion de groupes hydro-carbonés dans R ₁ et R ₃ % en moles	90	90	90	90	70
Quantité d'épaisseur, % poids	25,5	22,0	24,0	28,0	30,0
Viscosité cinématique de l'huile de base, cSt à 40°C	97,0	155,0	97,0	97,0	94,0
Epaisseur du mélange (indice NLGI)	283 (N°2)	330 (N°1)	310 (N°1)	250 (N°3)	225 (N°3)
Fuites à haute température et à grande vitesse, % en poids	6,9	15,7	8,2	6,3	6,0
Durabilité à haute température et à grande vitesse, h	1000 (passe)				
Durabilité et résistance à l'écaillage sous charge élevée, h n = 5, durée de vie : * avant grippage, ** avant écaillage	1000 (passe) 1000 (passe) 1000 (passe) 1000 (passe) 1000 (passe)				
Couple de démarrage à -40°C	Passe	Passe	Passe	Passe	Passe
Effet antirouille des paliers	Passe	Passe	Passe	Passe	Passe

Tableau 3 (1)

(quantités en grammes)	Ex. Comp. 1	Ex. Comp. 2	Ex. Comp. 3	Ex. Comp. 4	Ex. Comp. 5
Epaississant					
Diisocyanate TDI	219,6	220,6	167,4	108,2	226,0
MDI	-	-	-	-	-
D-Toluidine	270,4	135,7	132,6	-	250,4
CHA	-	-	-	-	-
Octylamine	-	163,7	-	111,8	33,6
Huile de base					
Alkyldiphényléther	1420,0	1390,0	1600,0	1690,0	695,0
Poly- α -oléfine A	-	-	-	-	695,0
Poly- α -oléfine B	-	-	-	-	-
Antirouille					
Organosulfonate (antirouille soluble dans l'huile)	Sulfonate de Zn, 20,0	Sulfonate de Zn, 20,0	Sulfonate de Zn, 20,0	Sulfonate de Ba, 20,0	-
Sulfite (antirouille soluble dans l'eau)	Sulfite de sodium 10,0	Sulfite de sodium 10,0	Dispersion de sulfite de sodium, 20,0	Sulfite de sodium 10,0	Dispersion de sulfite de sodium, 30,0
Tensioactif non-ionique (rapport hydro-lipophile entre parenthèses)	Trioléate de sorbitol (3,0) 20,0	Trioléate de sorbitol (1,8) 20,0	Trioléate de sorbitol (3,0) 20,0	Trioléate de sorbitol (3,0) 20,0	Trioléate de sorbitol (3,0) 30,0

Tableau 3 (2)

	Ex. Comp. 1	Ex. Comp. 2	Ex. Comp. 3	Ex. Comp. 4	Ex. Comp. 5
Proportion de groupes hydro-carbonés dans R ₁ et R ₃ % en moles	100	50	0	0	90
Quantité d'épaississant, % poids	24,5	26,0	15,0	11,0	25,5
Viscosité cinématique de l'huile de base, cSt à 40°C	97,0	97,0	97,0	97,0	190,0
Epaisseur du mélange (indice NLGI)	274 (N° 2)	288(N° 2)	287(N° 2)	269(N° 2)	272(N° 2)
Fuites à haute température et à grande vitesse, % en poids	5,4	21,3	36,8	39,2	6,5
Durabilité à haute température et à grande vitesse, h	1000 (passe)	660	480	420	1000 (passe)
Durabilité et résistance à l'écaillage sous charge élevée, h	200*	1000 (passe)	230**	180**	1000 (passe)
n = 5, durée de vie :	280*	1000 (passe)	1000 (passe)	200**	1000 (passe)
* avant grippage,	340*	1000 (passe)	1000 (passe)	1000 (passe)	1000 (passe)
** avant écaillage	500*	1000 (passe)	1000 (passe)	1000 (passe)	1000 (passe)
	720*	1000 (passe)	1000 (passe)	1000 (passe)	1000 (passe)
Couple de démarrage à -40°C	Passe	Passe	Passe	Passe	Echec
Effet antirouille des paliers	Passe	Passe	Passe	Passe	Echec

Tableau 4 (1)

(quantités en grammes)	Ex. Comp. 6	Ex. Comp. 7	Ex. Comp. 8	Ex. Comp. 9	Ex. Comp. 10	Ex. Comp. 11
<u>Epaississant</u>						
Diisocyanate	TDI	226,0	226,0	226,0	288,1	Stéarate de lithium 500,0
MDI	-	-	-	-	-	"
D-Toluidine	250,4	250,4	250,4	196,4	319,1	"
CIIA	-	-	-	-	-	"
Octylamine	33,6	33,6	33,6	26,4	42,8	"
<u>Huile de base</u>						
Alkyldiphényléther	-	834,0	-	1500,0	1260,0	1410,0
Poly- α -oléfine A	556,0	-	-	-	-	-
Poly- α -oléfine B	834,0	556,0	1390,0	-	-	-
<u>Antirouille</u>						
Organosulfonate (antirouille soluble dans l'huile)	Sulfonate de Zn, 30,0	Sulfonate de Ba, 30,0	Anhydride alcényl-succinique 20,0	Sulfonate de NH ₄ , 20,0	Sulfonate de Ba, 20,0	Sulfonate de Zn 20,0
Antirouille soluble dans l'eau	-	Dispersion de sulfite de sodium 30,0	Dispersion de sulfite de sodium 20,0	Sei d'amine d'acide 20,0	Sulfite de sodium 10,0	Sulfite de sodium 10,0
Tensioactif non-ionique (rapport hydro-lipophile entre parenthèses)	Trioléate de sorbitol (3,0) 30,0	-	-	Trioléate de sorbitol (3,0) 20,0	Ester poly-oxyéthyléné (11,8) 20,0	Trioléate de sorbitol (3,0) 20,0

Tableau 4 (2)

	Ex. Comp. 6	Ex. Comp. 7	Ex. Comp. 8	Ex. Comp. 9	Ex. Comp. 10	Ex. Comp. 11
Proportion de groupes hydrocarbonés dans R ₁ et R ₃ , % en moles	90	90	90	90	90	-
Quantité d'épaisseur, % poids	25,5	25,5	25,5	20,0	32,5	25,0
Viscosité cinématisique de l'huile de base, cSt à 40 °C	94,0	75,0	45,0	97,0	97,0	97,0
Epaisseur du mélange (indice NLGI)	280 (N° 2)	283 (N° 2)	289 (N° 2)	359 (N° 0)	196 (N° 4)	271 (N° 2)
Fuites à haute température et à grande vitesse, % en poids	6,8	6,9	7,0	43,6	4,5	68,3
Durabilité à haute température et à grande vitesse, h	720	1000 (passé)	480	320	1000 (passé)	32
Durabilité et résistance à l'écaillage sous charge élevée, h	1000 (passé) 1000 (passé) 1000 (passé) 1000 (passé) 1000 (passé)	180** 220* 1000 (passé) 1000 (passé) 1000 (passé)	160** 180** 210** 1000 (passé) 1000 (passé)	220** 1000 (passé) 1000 (passé) 1000 (passé) 1000 (passé)	1000 (passé) 1000 (passé) 1000 (passé) 1000 (passé) 1000 (passé)	160** 200** 210** 1000 (passé) 1000 (passé)
n = 5, durée de vie :						
* avant grippage,						
** avant écaillage						
Couple de démarrage à -40 °C	Passe	Passe	Passe	Passe	Echec	-
Effet antirouille des paliers	Echec	Echec	Echec	Echec	Passe	-

Revendications

1. Composition de graisse pour conditions élevées de température, de vitesse et de charge, comprenant :

(i) une huile de base lubrifiante, comprenant comme 5 constituant essentiel un lubrifiant du type alkyldiphénylether et ayant une viscosité cinématique de 90-160 cSt (0,000009 à 0,000016 m²/s) à 40°C, et

(ii) 24-30 % en poids, par rapport à la composition de 10 graisse, d'un composé diurée servant d'épaississant, le composé diurée étant représenté par la formule suivante :



dans laquelle R₂ est un groupe hydrocarboné aromatique ayant 15 6-15 atomes de carbone, R₁ et R₃ représentent des groupes hydrocarbonés aromatiques ayant 6-12 atomes de carbone ou des groupes alkyle linéaire ayant 8-20 atomes de carbone, la proportion des groupes hydrocarbonés aromatiques dans R₁ et R₃ étant de 70-95 % en moles ; et
20 l'indice NLGI de la composition allant du N°1 au N°3.

2. Composition de graisse selon la revendication 1, caractérisée en ce que le lubrifiant alkyldiphénylether est présent en une quantité d'au moins 50 % en poids par rapport 25 à l'huile de base lubrifiante.

3. Composition de graisse selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé diurée est présent en une quantité de 24-28 % en poids par rapport à la composition de 30 graisse.

4. Composition de graisse selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle a une épaisseur de 310 à 250.

5. Composition de graisse selon la revendication 1, caractérisée en ce que la diurée a été obtenue par réaction d'un diisocyanate avec une monoamine.

35 6. Composition de graisse selon la revendication 5, caractérisée en ce que le diisocyanate est un isocyanate aromatique choisi parmi l'ensemble comprenant le diisocya-

nate de 2,4-tolylène, le diisocyanate de 2,6-tolylène, le diphénylméthane-4,4'-diisocyanate et le naphtylène-1,5-diisocyanate et leurs mélanges, et la monoamine est choisie parmi l'ensemble comprenant l'aniline, la benzylamine, la 5 toluidine, la chloroaniline, l'octylamine, la nonylamine, la décylamine, l'undécylamine, la dodécylamine, la tridécylamine, la tétradécylamine, la pentadécylamine, l'hexadécylamine, l'heptadécylamine, l'octadécylamine, la nonyldécyldéamine et l'éicosylamine.

10 7. Composition de graisse selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un additif antirouille comprenant (i) un organosulfate, (ii) un nitrite et (iii) un tensioactif non ionique dont le rapport hydrolipophile soit de 1,5-9, chacun de ces constituants en une 15 quantité de 0,1-10 % en poids par rapport à la composition de graisse.

8. Composition de graisse selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'organosulfonate est représenté par $\text{RSO}_3\text{-M}$ où RSO_3 est un résidu d'un acide sulfonique dérivé du 20 pétrole ou de l'acide dinonylnaphtalènesulfonique, et M est Ba, Ca, Zn, Pb, Na, Li NH_4^+ ou un résidu de $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$.

9. Composition de graisse selon la revendication 7, caractérisée en ce que le nitrite est le nitrite de sodium.

10. Composition de graisse selon la revendication 7, 25 caractérisée en ce que le tensioactif non ionique est un ester d'un acide gras et du glycérol, un ester d'un acide gras et du polyglycérol, un ester d'un acide gras du sorbitol, un ester d'acide gras du pentaérythritol, un ester d'acide gras polyoxyéthyléné ou un alkyldiphénylether poly-30 oxyéthyléné.

